

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月31日

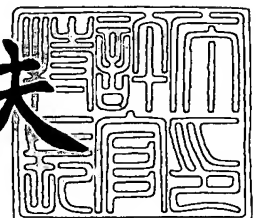
出願番号  
Application Number: 特願2003-093738  
[ST. 10/C]: [JP 2003-093738]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2004年 2月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011481

【書類名】 特許願

【整理番号】 A31172J

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29D 7/01

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 成瀬 英明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 岩永 宏

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム及びその製造方法、並びに該フィルムを用いた基板及び画像表示素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材フィルムと、ゾルーゲル法により得られた少なくとも 1 層のガスバリア層とを有するガスバリア性積層フィルムにおいて、前記ガスバリア性積層フィルムの 25℃における相対湿度 10～90%の酸素透過率の差が  $0 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$  であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項 2】 前記ガスバリア層が水素結合形成基を有するポリマーを用いて形成されたガスバリア層である請求項 1 に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 3】 前記基材フィルムが層状化合物を含有する請求項 1 又は 2 に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 4】 前記ガスバリア層が、少なくとも 2 層の基材フィルムの間に少なくとも 1 層含まれる請求項 1～3 のいずれか一項に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のガスバリア性積層フィルムからなる基板。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれか一項に記載のガスバリア性積層フィルム又は請求項 5 に記載の基板を有する画像表示素子。

【請求項 7】 基材フィルム上に、少なくとも一種類の金属アルコキシドと水素結合形成基を有するポリマーとを含有する溶液を塗布した後、電磁波を照射することによりガスバリア層を形成することを特徴とするガスバリア性積層フィルムの製造方法。

【請求項 8】 前記電磁波の照射を前記溶液を塗布した直後から乾燥が完了するまでの間に行う請求項 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】 前記電磁波としてマイクロ波を用いる請求項 7 又は 8 のいずれに記載の製造方法。

【請求項 10】 請求項 7～9 のいずれか一項に記載の製造方法により得られ

たガスバリア性積層フィルムのガスバリア層どうしを張り合わせることにより、ガスバリア性積層フィルムを形成すること特徴とするガスバリア性積層フィルムの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐熱性及びガスバリア性を併有する透明なガスバリア性積層フィルム、並びに該ガスバリア性積層フィルムを用いた基板、及び有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機EL素子」という）や液晶表示素子などの画像表示素子に関する。特に本発明は、フレキシブルな支持体を用いた基板及び画像表示素子に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

パソコンや携帯用情報端末の普及に伴い、軽くて薄い電子ディスプレイの需要が急増している。現在、最も普及している液晶表示素子、及び自己発色性による視認性の高さから最近注目されている有機EL素子の基板は、主としてガラス基板が用いられている。素子の軽量化、衝撃への耐久性、柔軟性などの観点からは、液晶表示素子や有機EL素子の基板は、フレキシブルなプラスチック基板を用いることが好ましい。しかしながら、プラスチック基板は、ガラス基板と比べて耐熱性やガスバリア性が劣るため、高精細なパターンを作製する場合には不向きであり、また耐久性に欠けるといった欠点もあった。

##### 【0003】

このようなプラスチック基板における欠点を改善するための研究がこれまで数多く報告されている。例えば、ガスバリア性を改善する技術として、下記の特許文献が報告されている（例えば、特許文献1～3参照）。

##### 【0004】

特許文献1は、層状化合物を含む層を有する多層構造プラスチック基板を液晶表示装置に用いた例を開示する。この公報には、層状化合物を使用することで耐

熱性、硬度、耐透気性を改善できる旨が記載されている。しかしながら、ガスバリア性は十分なものとはいえず、さらなる改良が必要とされていた。

【0005】

また、特許文献2は、防湿性と酸素バリア性を両立させるために、ポリオレフィン系樹脂層間に、特定のアスペクト比を有する層状無機化合物と樹脂よりなる組成物層を設けた積層フィルムを開示する。さらに、特許文献3は、アルコキシドの部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との混合物からなるガスバリア層を有するフィルムを開示する。しかし、これらは、いずれも高湿度下における酸素バリア性に関しては未だ十分でなく、液晶表示基板や有機EL基板に使用するためには、積層フィルム全体のガスバリア性をさらに改良する必要があった。

【0006】

一方、ガスバリア性を改良するために、金属アルコキシド又はその加水分解物を含む層を設けた後、電磁波を照射して作製するガスバリア性フィルムの製造法が開示されている（例えば、特許文献4参照）。しかし、金属アルコキシド単独やシランカップリング剤を含有する金属アルコキシドの重縮合物では十分な緻密膜を得ることはできず、特に電子回路やディスプレイ材料に用いるにはガスバリア性も十分とはいえなかった。

【0007】

【特許文献1】

特開2001-205743号公報（第3頁[0012]～第10頁[0062]）

【特許文献2】

特開平7-251489号公報（第3頁[0005]～第8頁[0034]）

【特許文献3】

特開2000-343659号公報（第2頁[0010]～第7頁[0058]）

【特許文献4】

特開2000-313087号公報（第3頁[0020]～第4頁[00

27])

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の第一の目的は、優れたガスバリア性をするガスバリア性積層フィルムを提供することにある。また、本発明の第二の目的は、前記ガスバリア性積層フィルムを用いた、高精細及び高耐久性を有する基板と画像表示素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、電磁波特性を活かして良好なガスバリア性を得るために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、以下のガスバリア性積層フィルム、基板及び画像表示素子によって達成される。

(1) 基材フィルムと、ゾルーゲル法により得られた少なくとも1層のガスバリア層とを有するガスバリア性積層フィルムにおいて、前記ガスバリア性積層フィルムの25℃における相対湿度10～90%の酸素透過率の差が $0 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ であることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

(2) 前記ガスバリア層が有機-無機ハイブリッド層である(1)に記載のガスバリア性積層フィルム。

(3) 前記基材フィルムを形成するポリマーがガラス転移温度130～300℃のポリマーである(1)又は(2)に記載のガスバリア性積層フィルム。

(4) 前記基材フィルムが層状化合物を含有する(1)～(3)のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

(5) 前記ガスバリア層が水素結合形成基を有するポリマーを用いて形成されたガスバリア層である(1)～(4)のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

(6) 前記ガスバリア層が、少なくとも2層の基材フィルムの間に少なくとも1層含まれる(1)～(5)のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルムからなる基

板。

(8) (1) ~ (6) のいずれかに記載のガスバリア性積層フィルム又は (7) に記載の基板を有する画像表示素子。

#### 【0010】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、相対湿度 10 ~ 90 % の間の酸素透過率の差が  $0 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$  である。本発明のガスバリア性積層フィルムは、特に高湿度下において優れたガスバリア性を発揮するため、このガスバリア性積層フィルムを用いた基板及び画像表示素子は、高湿度下においても高精細なパターンの作成を可能にする。

#### 【0011】

また、本発明の目的は、以下の製造方法によっても達成される。

(1) 基材フィルム上に、少なくとも一種類の金属アルコキシドと水素結合形成基を有するポリマーとを含有する溶液を塗布した後、電磁波を照射することによりガスバリア層を形成することを特徴とするガスバリア性積層フィルムの製造方法。

(2) 前記電磁波の照射を前記溶液を塗布した直後から乾燥が完了するまでの間に行う (1) に記載の製造方法。

(3) (1) 又は (2) のいずれかの製造方法で得られたガスバリア性積層フィルムのガスバリア層どうしを張り合わせるによりガスバリア性積層フィルムを形成すること特徴とするガスバリア性積層フィルムの製造方法。

(4) 前記金属アルコキシドとしてアルコキシシラン類を用いる (1) ~ (3) のいずれかに記載の製造方法。

(5) 前記電磁波として、電子線、イオン線及び低温プラズマからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いる (1) ~ (4) のいずれかに記載の製造方法。

(6) 前記電磁波としてマイクロ波を用いる (1) ~ (5) のいずれかに記載の製造方法。

(7) 前記電磁波の照射を前記溶液を塗布した後、直後から、5 秒から 3 分間行う (1) ~ (6) のいずれかに記載の製造方法。

#### 【0012】

本発明の製造方法は、金属アルコキシドと水素結合形成基を有するポリマーとを含有する溶液を塗布した後、電磁波を照射する。これにより、本発明の製造方法であれば、電磁波特性を利用してガスバリア性の高い緻密な有機無機ハイブリッド層を形成することができる。特に本発明の製造方法によって得られたガスバリア性積層フィルムは、高湿度下においても優れたガスバリア能を発揮し得るものである。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下に本発明のガスバリア性積層フィルム（以下「積層フィルム」ともいう）及びその製造方法、並びに該ガスバリア性フィルムを用いた基板及び画像表示素子についてさらに詳細に説明する。

なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

### 【0014】

#### 〔本発明の積層フィルム〕

本発明の積層フィルムは、基材フィルム上にゾルーゲル法により得られた少なくとも1層のガスバリア層を有する。

### 【0015】

#### <基材フィルム>

本発明の積層フィルムで用いられる基材フィルムは、後述する基板及び画像表示素子として使用可能にするために、耐熱性を有する素材からなることが好ましい。好ましくは、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が $100^{\circ}\text{C}$ 以上及び／又は線熱膨張係数が $40\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下及び／又は光線透過率が $80\%$ 以上である、耐熱性の高い透明なプラスチックフィルムを用いることである。基材フィルムの $T_g$ 及び線膨張係数は、基材フィルムに含有させる添加剤の種類、含有量等を調整することにより、適宜調整することができる。

### 【0016】

基材フィルムを形成するポリマーは、熱可塑性ポリマー又は熱硬化性ポリマーいずれでもあってもよい。熱可塑性ポリマーは、ポリマー単体の $T_g$ が $100\sim$



400℃であるものが好ましく、130～300℃であることがより好ましく、160～250℃であるものがさらに好ましい。また、光学的均一性を達成するためには、非晶性ポリマーであることが好ましい。

#### 【0017】

このような熱可塑性ポリマーとしては、例えば、以下のようなものが挙げられる（括弧内は略称及びT<sub>g</sub>を示す）。

ポリカーボネート（PC：140℃）、脂環式ポリオレフィン（例えば日本ゼオン(株)製ゼオノア1600：160℃）、ポリアリレート（PA<sub>r</sub>：210℃）、ポリエーテルスルホン（PES：220℃）、ポリスルホン（PSF：190℃）、シクロオレフィンコポリマー（COC：特開2001-150584号公報の実施例1の化合物：162℃）、フルオレン環変性ポリカーボネート（BCF-PC：特開2000-227603号公報の実施例-4の化合物：225℃）、脂環変性ポリカーボネート（IP-PC：特開2000-227603号公報の実施例-5の化合物：205℃）、アクリロイル化合物（特開2002-80616号公報の実施例-1の化合物：300℃以上）。特に、透湿性を求める場合には脂環式ポリオレフィン等を使用することが好ましい。

#### 【0018】

一方、熱硬化性ポリマーとしては、エポキシ系樹脂及び放射線硬化性樹脂が挙げられる。エポキシ系樹脂は、ポリフェノール型、ビスフェノール型、ハロゲン化ビスフェノール型、ノボラック型のものが挙げられる。エポキシ系樹脂を硬化させるための硬化剤は、公知の硬化剤を用いることができる。例えば、アミン系、ポリアミノアミド系、酸及び酸無水物、イミダゾール、メルカプタン、フェノール樹脂等の硬化剤が挙げられる。中でも、耐溶剤性、光学特性、熱特性等の観点から酸無水物及び酸無水物構造を含むポリマー又は脂肪族アミン類が好ましく用いられ、特に好ましいのは、酸無水物及び酸無水物構造を含むポリマーである。さらに、公知の第三アミン類やイミダゾール類等の硬化触媒を適量加えることが好ましい。

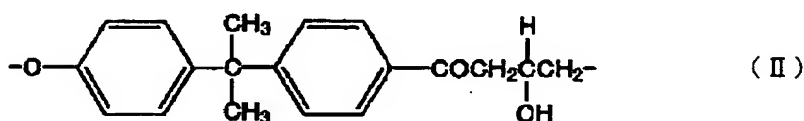
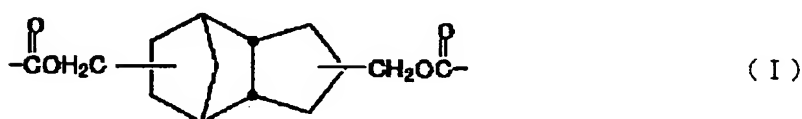
#### 【0019】

放射線硬化性樹脂は、紫外線や電子線等の放射線を照射することにより硬化が

進行する樹脂であり、具体的には分子又は単体構造内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等の不飽和二重結合を含む樹脂である。これら樹脂の中で、特にアクリロイル基を含むアクリル系樹脂を用いることが好ましい。放射線硬化性樹脂は、一種類の樹脂を用いても、数種の樹脂を混合して用いてもかまわないが、分子又は単位構造内に2個以上のアクリロイル基を有するアクリル系樹脂を用いることが好ましい。こうした多官能アクリレート樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エステルアクリレート、エポキシアクリレート等が挙げられるが、これらに限定されるのではない。特に、下記式 [I] 及び/又は [II] の単位を含み、少なくとも2個以上のアクリロイル基を有するアクリル樹脂であることが好ましい。

【0020】

【化1】



【0021】

これらの放射線硬化性樹脂には、紫外線硬化法を用いる場合には、前述の放射線硬化性樹脂に公知の光反応開始剤を適量含有させる。

【0022】

上記のエポキシ系樹脂及び放射線硬化性樹脂には、さらにポリマー分子との相互作用を強めるために、アルコキシシランの加水分解物やシランカップリング剤を混合してもよい。シランカップリング剤としては、一方にメトキシ基、エトキシ基、アセトキシ基等の加水分解可能な反応基を有し、もう一方にはエポキシ基、ビニル基、アミノ基、ハロゲン基、メルカプト基を有するものが好ましく、この場合、特に好ましくは主成分樹脂に固定するため、同じ反応基を持つビニル基を有するものが好ましく、例えば、信越化学工業（株）のKBM-503、KB

M-803、日本ユニカー（株）製のA-187などが用いられる。これらの添加量は、0.2～3質量%であることが好ましい。

#### 【0023】

上記基材フィルムには、さらに層状化合物を含有させることもできる。基材フィルムに層状化合物を含有させることにより、層状化合物を含有させない場合と比べて、熱変形温度を2～100℃改良した積層フィルムが得られるため好ましい。

#### 【0024】

上記層状化合物は、特に限定されるものではないが、膨潤性及び／又は劈開性を有する粘土鉱物やハイドロタルサイト類化合物及びその類似化合物を好適に用いることができる。

これら粘土鉱物としては、例えば、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石などを挙げることができる。上記層状化合物は、天然物であっても合成物であってもよい。また、これらの層状化合物は、単独でもあってもよく、また複数を併用してもよい。

#### 【0025】

上記層状化合物の形状は、特に限定されるものではないが、層状化合物が多層に重なっていると、親有機化剤で親有機化した後に劈開することが困難になるとの理由から、親有機化されていない層状化合物の厚さは、可能な限り1層における厚み（約1nm）であることが好ましい。また、平均長さは0.01～50 $\mu$ m、好ましくは0.05～10 $\mu$ m、アスペクト比は20～500、好ましくは50～200であるものを好適に用いることができる。

#### 【0026】

上記層状化合物は、その層間（最上又は最下の無機層状化合物の表面も含まれる）にイオン交換可能な無機カチオンを有する。イオン交換可能な無機カチオン

とは、無機層状化合物（例えば層状珪酸塩）の結晶表面上に存在するナトリウム、カリウム、リチウムなどの金属イオンのことである。これらのイオンは、カチオン性物質とのイオン交換性を有し、イオン交換反応によりカチオン性を有する種々の物質を上記層状化合物の層間にインターカレートできる。

#### 【0027】

上記層状化合物の層間に存在する無機カチオンを有機カチオンでイオン交換する場合、長鎖のアルキル基を含むアルキルアンモニウムイオンを有機カチオンとして好適に用いることができる。長鎖のアルキル基を含むアルキルアンモニウムイオンは、例えば、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、ジヘキシルジメチルアンモニウムイオン、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ヘキサトリメチルアンモニウムイオン、オクタトリメチルアンモニウムイオン、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、オクタデシルトリメチルアンモニウムイオン、ジオクタデシルジメチルアンモニウムイオン、ドコセニルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルアンモニウムイオン、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン、ジオレイルジメチルアンモニウムイオン、ポリオキシエチレンドデシルモノメチルアンモニウムイオンなどを用いることができる。

#### 【0028】

上記層状化合物のカチオン交換容量（CEC）は、特に限定されるものではないが、例えば25～200 meq/100 gであることが好ましく、50～150 meq/100 gであることがより好ましく、90～130 meq/100 gであることがさらに好ましい。層状化合物のカチオン交換容量が25 meq/100 g未満であると、イオン交換により層状化合物の層間に挿入（インターカレート）されるカチオン性物質の量が少なくなるために、層間が十分に親有機化されないことがある。一方、カチオン交換容量が200 meq/100 gを超えると、層状化合物の層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離しにくくなり、分散性が悪くなることがある。

#### 【0029】

上記層状化合物の具体例としては、例えば、クニミネ工業のスメクトンSA、クニミネ工業のクニピアF、コープケミカル社のソマシフME-100、コープケミカル社のルーセントタイトSWNなどの商品を挙げることができる。

#### 【0030】

上記層状化合物の層間に存在する無機カチオンを有機カチオンでイオン交換（親有機化）する方法としては、一般に、湿式法を挙げることができる。湿式法は、層状化合物を水やアルコール等で十分溶媒和させた後、有機カチオンを加えて攪拌し、層状化合物の層間に存在する金属イオンを有機カチオンに置換させ、その後、未置換の有機カチオンを十分に洗浄し、ろ過、乾燥する方法である。その他、有機溶剤中で層状化合物と有機カチオンを直接反応させたり、樹脂などの存在下、層状化合物と有機カチオンとを押出機中で加熱混練して反応させたりすることもできる。

#### 【0031】

上記層状化合物とTg 100～400℃のポリマーとの含有量比は、質量比で1/100～100/20であることが好ましく、5/100～100/50であることがさらに好ましい。層状化合物の含有量がTg 100～400℃のポリマーの質量100質量部に対して1質量部未満であると、十分な耐熱性及びガスバリア性が得られない場合がある。一方、Tg 100～400℃のポリマーの含有量が層状化合物100質量部に対して20質量部未満であると、脆性等が悪化する場合がある。

#### 【0032】

上記Tg 100～400℃のポリマーに層状化合物が含まれる層を形成する場合、先ず層状化合物とTg 100～400℃のポリマーとを熔融混練又は溶液中で混合することにより、層状化合物を劈開した状態でポリマー中に分散したポリマー組成物を作製することが好ましい。製造プロセスやコストを考慮すると、熔融混練法により混合することが好ましい。

#### 【0033】

上記熔融混練で使用可能な熔融混練機としては、熱可塑性ポリマーについて一般に実用されている混練機を挙げることができる。例えば、一軸又は多軸混練押

出機、ロール、バンバリーミキサー等を用いることができる。

#### 【0034】

上記ポリマー組成物は、次いで通常の溶融押し出し法、カレンダー法、溶液流延法などによりフィルム状に成形することができる。さらに得られたフィルムは一軸延伸又は二軸延伸することも可能である。

#### 【0035】

得られた基材フィルムの表面は、後述するガスバリア層との密着性を向上させる目的で、コロナ処理、グロー処理、UV処理、プラズマ処理などを行ってもよい。さらに、フィルム表面にアンカー層を設けてもよい。

#### 【0036】

本発明の積層フィルムは、ディスプレイ等の画像表示素子として利用されることから、透明な基材フィルム、すなわち、光線透過率が80%以上、好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である基材フィルムを用いることが好ましい。基材フィルムの光線透過率が80%以上あれば、後述する有機EL素子の基材フィルムとして好適に用いることができる。

なお、本明細書において透明の尺度として用いられる光線透過率は、JIS-K7105に記載された方法、すなわち積分球式光線透過率測定装置を用いて全光線透過率及び散乱光量を測定し、全光線透過率から拡散透過率を引いて算出することができる。

#### 【0037】

##### <ガスバリア層>

本発明の積層フィルムは、前記基材フィルム上にゾルーゲル法により得られた少なくとも1層のガスバリア層を有する。本発明の積層フィルムにおいて、ガスバリア層は、ゾルーゲル法により得られたものであって、高湿度下において良好なガスバリア性能を示すものであれば、特に制限されない。好ましくは、ゾルーゲル法により得られる有機-無機ハイブリッド層である。

#### 【0038】

本明細書における「有機-無機ハイブリッド」とは、無機材料と有機材料とが分子レベル及びナノオーダーで混ざり合った状態を示し、例えば、Adv. Polym.

Sci., 100, 11(1992)、Poly. Mater. Encyclopedia, 6, 4793 (1996)、Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1, 806(1996)に記載されたゾルーゲル法により得られた有機材料と無機材料との複合材料を示す。

#### 【0039】

上記ガスバリア層は、ゾルーゲル法を用いて、無機材料の反応時又はその前後に有機材料を共存させることにより得られる。本発明の積層フィルムの製造で用いられるゾルーゲル法は、好ましくは溶液中又は塗膜中で金属アルコキシドを加水分解、縮重合させて緻密な薄膜を得る。また、この時、樹脂（ポリマー）を併用して、有機-無機ハイブリッド材料にしてもよい。

#### 【0040】

(金属アルコキシド)

本発明の積層フィルムで用いられる金属アルコキシドは、ガスバリア層を形成する材料の無機成分である。反応性の観点から、金属アルコキシドはアルコキシシランであることが好ましい。アルコキシシラン以外に、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどを用いることも好ましい。金属アルコキシドは、単独又は2種以上の金属アルコキシドを混合して用いてもよい。

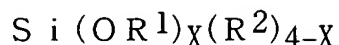
#### 【0041】

本発明の積層フィルムで好ましく用いられるアルコキシシラン類についてさらに説明する。

アルコキシシラン類の例としては、以下の一般式で表される化合物が挙げられる。

#### 【0042】

【化2】



#### 【0043】

上式中の $\text{R}^1$ は、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。また

、 $R^2$ は、炭素数1～10の有機基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $iso$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $tert$ -オクチル基、 $n$ -デシル基、フェニル、ビニル基、アリル基などの無置換の炭化水素基、 $\gamma$ -クロロプロピル基、 $CF_3CH_2-$ 、 $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2-$ 、 $C_3F_7CH_2CH_2CH_2-$ 、 $CF_3OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_2F_5OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_3F_7OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(CF_3)_2CHOCH_2CH_2CH_2-$ 、 $C_4F_9CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $3-(\text{パーフルオロシクロヘキシルオキシ})$ プロピル、 $(CF_2)_4CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $H(CF_2)_4CH_2CH_2CH_2-$ 、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピル基などの置換炭化水素基が挙げられる。 $x$ は2～4の整数が好ましい。

#### 【0044】

これらのアルコキシシランの具体例を以下に示す。

$x=4$ のものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $iso$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトラ-アセトキシシランなどを挙げることができる。

#### 【0045】

$x=3$ のものとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $iso$ -プロピルトリメトキシシラン、 $iso$ -プロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2F_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2F_5OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_3F_7$



$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、3-(パーフルオロシクロヘキシルオキシ) プロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

#### 【0046】

$x=2$  のものとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジエトキシシラン、ジ- $iso$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $iso$ -プロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $[\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ などを挙げることができる。

#### 【0047】

ゾルーゲル反応時に併用するポリマーは、水素結合形成基を有していることが好ましい。水素結合形成基を有するポリマーの例としては、ヒドロキシル基を有するポリマーとその誘導体（ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、フェノール樹脂、メチロールメラミン等とその誘導体）；カルボキシル基を有するポリマーとその誘導体（ポリ（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の重合性不飽和酸の単位を含む単独又は共重合体と、これらのポリマーのエステル化物（酢酸ビニル等のビニルエステル、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸エステル等の単位を含む単独又は共重合体）等）；エーテル結合を有するポリマー（ポリアルキレンオキサイド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、珪素樹脂等）；アミド結合を有するポリマー（ $>\text{N}(\text{COR})$ -結合（式中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を示す）を有するポリオキサゾリンやポリアルキレンイミンのN-アシル化物）； $>\text{NC}(\text{O})$ -結合を有するポリビニルピロリドンとその誘導体；ウレタン結合を有するポリウレタン；尿素結合を有するポリマー等を挙げることができる。

## 【0048】

次に、上記ガスバリア層を形成する材料の合成における反応条件を説明する。

ゾルーゲル反応では、水及び有機溶媒中で金属アルコキシドを加水分解及び重縮合させるが、この際、触媒を用いることが好ましい。加水分解の触媒としては、一般に酸が用いられる。酸は、無機酸又は有機酸が用いられる。無機酸としては、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、亜燐酸など、有機酸化合物としてはカルボン酸類（蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、シクロヘキサンカルボン酸、オクタン酸、マレイン酸、2-クロロプロピオン酸、シアノ酢酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロオクタン酸、安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、フタル酸など）、スルホン酸類（メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸）、p-トルエンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸など）、燐酸・ホスホン酸類（燐酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸など）、ルイス酸類（三フッ化ホウ素エーテラート、スカンジウムトリフレート、アルキルチタン酸、アルミン酸など）、ヘテロポリ酸（燐モリブデン酸、燐タングステン酸など）を挙げることができる。

酸の使用量は、金属アルコキシド（アルコキシシラン及び他の金属アルコキシドを含有する場合には、アルコキシシラン+他の金属アルコキシド）1モル当たり、0.0001～0.05モルであり、好ましくは0.001～0.01モルである。

## 【0049】

加水分解後、無機塩基やアミンなどの塩基性化合物を添加して溶液のpHを中性付近にし、縮重合を促進してもよい。

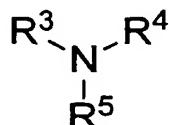
無機塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニアなど、有機塩基化合物としてはアミン類（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、エタノールアミン、ジアザビスクロウンデセン、キヌクリ

ジン、アニリン、ピリジンなど)、ホスフィン類(トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィンなど)を用いることができる。

また、酸による加水分解後、特に特願2002-110061号公報に記載の、下記一般式で表されるアミンを用いることも好ましい。

【0050】

【化3】



【0051】

上記式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基を表し、 $R^5$ は、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基、ヒドロキシ基を表す。但し、 $R^5$ が芳香族基でない場合、 $R^3$ 及び $R^4$ のいずれか一方、あるいは両方は水素原子である。

この場合、アミンの添加量としては、酸と等モル～100倍モル、好ましくは等モル～20倍モルが適当である。

【0052】

また、他のゾルーゲル触媒も併用することができる。その例は以下に挙げられる。

#### (1) 金属キレート化合物

一般式 $R^6OH$ (式中、 $R^6$ は炭素数1～6のアルキル基を示す)で表されるアルコールと、 $R^7COCH_2COR^8$ (式中、 $R^7$ は炭素数1～6のアルキル基、 $R^8$ は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～16のアルコキシ基を示す)で表されるジケトンとを配位子とした、金属を中心金属とするものであれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用してもよい。本発明の金属キレート化合物として特に好ましいものは中心金属にAl、Ti、Zrを有するものであり、一般式 $Zr(OR^6)_p1(R^7C$

$\text{OCHCOR}^8)_{p2}$ 、 $\text{Ti}(\text{OR}^6)_{q1}(\text{R}^7\text{COCHCOR}^8)_{q2}$ 及び  $\text{Al}(\text{OR}^6)_{r1}(\text{R}^7\text{COCHCOR}^8)_{r2}$ で表される化合物群から選ばれるものが好ましく、縮合反応を促進する作用をなす。

#### 【0053】

上記金属キレート化合物中の $\text{R}^6$ 及び $\text{R}^7$ は、同一又は異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、具体的にはエチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、フェニル基などである。また、 $\text{R}^8$ は、前記と同様の炭素数1～6のアルキル基のほか、炭素数1～16のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル基などである。また、金属キレート化合物中の $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ 、 $r1$ 、 $r2$ は4又は6座配位となるように決定される整数を表す。

#### 【0054】

これらの金属キレート化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、*n*-ブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（*n*-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトン）チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビ

ス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

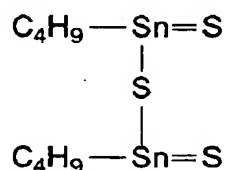
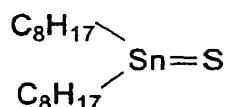
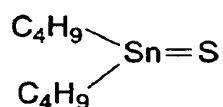
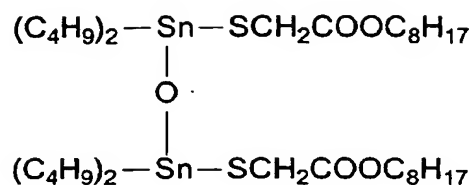
#### 【0055】

##### （2）有機金属化合物

好ましい有機金属化合物としては特に制限はないが、有機遷移金属は活性が高いため好ましい。中でもスズの化合物は安定性及び活性がよく、特に好ましい。これらの具体的化合物例としては、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $Sn(OCOC_8H_{17})_2$ などのカルボン酸型有機スズ化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COOC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、

#### 【0056】

## 【化 4】



## 【0057】

などのメルカプチド型やスルフィド型の有機スズ化合物、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、又は $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ などの有機スズオキサイドとエチルシリケートマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物などの有機スズ化合物などが挙げられる。

## 【0058】

## (3) 金属塩類

金属塩類としては有機酸のアルカリ金属塩（例えばナフテン酸ナトリウム、ナフテン酸カリウム、オクタン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、ラウリル酸カリウムなど）が好ましく用いられる。

## 【0059】

次に、ゾルーゲル反応に用いられる溶媒について述べる。溶媒はゾル液中の各成分を均一に混合させ、本発明の組成物の固形分調製をすると同時に、種々の塗布方法に適用できるようにし、組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させる

ものである。これらの溶媒は上記目的の果たせるものであれば特に限定されない。これらの溶媒の好ましい例として、例えば、水及び水と混和性の高い有機溶媒が挙げられる。

#### 【0060】

その例としては、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、蟻酸、酢酸、酢酸メチル、アルコール類（メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール）、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、アセトン、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

#### 【0061】

ゾルーゲル反応の反応速度を調節する目的で、多座配位可能な有機化合物を添加して金属アルコキシドを安定化してもよい。その例としては、 $\beta$ -ジケトン及び／又は $\beta$ -ケトエステル類、及びアルカノールアミンが挙げられる。

この $\beta$ -ジケトン類及び／又は $\beta$ -ケトエステル類の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-*n*-プロピル、アセト酢酸-*iso*-プロピル、アセト酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸-*sec*-ブチル、アセト酢酸-*tert*-ブチル、2，4-ヘキサノンジオン、2，4-ヘプタノンジオン、3，5-ヘプタノンジオン、2，4-オクタノンジオン、2，4-ノナンジオン、5-メチル-ヘキサノンジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチル及びアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの $\beta$ -ジケトン類及び／又は $\beta$ -ケトエステル類は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することもできる。

これらの多座配位可能な化合物は、ゾルーゲル触媒として前記の金属キレート化合物を用いた場合、その反応速度を調節する目的にも用いることができる。

#### 【0062】

上記ガスバリア層を形成する材料におけるポリマーの含有率は、全固形分の質量に対して、3～97質量%、好ましくは5～65質量%である。ポリマーのゾ

ルーゲル反応系への添加タイミングは特に制限はないが、相溶性の点で、金属アルコキシドの縮合反応の初期までに添加することが好ましく、より好ましくはゾルーゲル反応開始前、すなわち酸触媒添加前にポリマーと金属アルコキシドとが混合されていることが好ましい。

#### 【0063】

上記ガスバリア層を形成する材料の合成における反応温度及び時間は、反応系が不均一にならなければ特に問題はなく、使用する素材の組み合わせ、及び目標とするガスバリア層を形成する材料生成時における有機ポリマーの加水分解率及び金属アルコキシドの縮合率などに合わせて、適宜調節することができる。

#### 【0064】

次に、本発明の積層フィルムのガスバリア性能について説明する。

本発明の積層フィルムは、25℃における相対湿度10～90%の酸素透過率の差が $0 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ であり、好ましくは、 $0 \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ であり、さらに好ましくは、 $0 \sim 5 \times 10^{-7} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ である。25℃における相対湿度10～90%の酸素透過率の差が $1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ 以下であれば、内部の酸化程度が一定に保たれるため好ましい。

#### 【0065】

##### <層構成>

本発明の積層フィルムは、基材フィルム上に少なくとも1層のガスバリア層を有する。本発明の積層フィルムにおいて、基材フィルムの厚みは5～500  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～200  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、10～100  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。基材フィルムが薄いと強度不足や取扱いが困難になり、厚いと透明性の低下や可撓性が損なわれる傾向がある。

#### 【0066】

本発明の積層フィルムにおいて、ガスバリア層の厚みは、0.01～10  $\mu\text{m}$ であり、0.1～10  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.1～1  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。ガスバリア層の厚みが0.01  $\mu\text{m}$ 以下であると、十分なガスバリア性能が選らない場合がある。一方、10  $\mu\text{m}$ より厚くなると乾燥時の収縮



のためクラックが生じバリア性能が低下する場合がある。

#### 【0067】

本発明の積層フィルムは、上記ガスバリア層を2層以上有することもできる。さらに本発明の積層フィルムは、少なくとも2層の基材フィルムの間に少なくとも1層のガスバリア層を有することができる。ガスバリア層の両面を基材フィルムで挟む構造をとることにより、基材フィルム上にガスバリア層を有するものよりもさらに優れたガスバリア性能が得られる。

#### 【0068】

本発明の積層フィルムは、基材フィルムとガスバリア層の間に、さらに無機薄膜層を有することができる。無機蒸着層としては、シリカ、ジルコニア、アルミナ等の蒸着層が好ましい。無機蒸着層は真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することができる。

#### 【0069】

本発明の積層フィルムにおける層構成は、基材フィルム（S）、ガスバリア層（B）、無機薄膜層（N）をとって表せば、例えば、次のような層構成が可能であり、基材フィルム上にガスバリア層を設けたS/Bの構成がより好ましい。

#### 【0070】

S/B

S/N/B

S/N/B/S

S/B/S/B/S

#### 【0071】

[本発明の製造方法]

本発明の製造方法は、基材フィルム上に、少なくとも一種類の金属アルコキシドと水素結合形成基を有するポリマーとを含有する溶液を塗布した後、電磁波を照射することによりガスバリア層を形成する。

#### 【0072】

本発明のガスバリア層は、先ず、基材フィルム上に、ゾルーゲル法で得られる、少なくとも一種類の金属アルコキシドと水素結合形成基を有するポリマーとを

含有する溶液（以下「ゾル液」という。）を塗布してガスバリア層を塗設する。

本発明の製造方法で用いられる金属アルコキシド、水素結合形成基を有するポリマーは、本発明の積層フィルムで述べたものを用いることができる。

#### 【0073】

また、本発明の製造方法において、ガスバリア層を形成するための材料の塗設方法は、ゾル液をカーテンフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート等の塗布法を用いて基材フィルム上に薄膜を形成することにより行うことができる。この場合、加水分解のタイミングは、製造工程中の如何なる時期であっても構わない。例えば、予め必要な組成の液を加水分解部分縮合して目的のゾル液を調製し、それを塗布—乾燥する方法、必要な組成の液を調製し塗布と同時に加水分解部分縮合させながら乾燥する方法、塗布—一次乾燥後、加水分解に必要な水含有液を重ねて塗布し加水分解させる方法等を好適に採用できる。また、塗布方法としては、様々な形態をとることが可能であるが、生産性を重視する場合には多段の吐出口を有するスライドギーサー上で下層塗布液と上層塗布液のそれぞれが必要な塗布量になる様に吐出流量を調整し、形成した多層流を連続的に基材フィルム上に載せ、乾燥させる方法（同時重層法）が好適に用いられる。

#### 【0074】

本発明の製造方法では、基材フィルム上にゾル液を塗布し、次いで該塗膜に電磁波を照射することによりガスバリア層を形成する。

塗膜に照射する電磁波は、特に制限はなく、電子線、イオン線及び低温プラズマのいずれであってもよい。基材フィルムの変形や変性に対する影響、金属アルコキシド加水分解物の重縮合と溶媒及び副生物の蒸発をバランスよく進行させることを勘案すると、マイクロ波を用いることが特に好ましい。

#### 【0075】

使用するマイクロ波は300MHz～300GHzまでの周波数の電磁波と定義されており、本発明に用いるマイクロ波は、この定義範囲のいずれの周波数を有するものであってもよいが、1000MHz～10GHzのマイクロ波であることが好ましく、1500～3000MHzのマイクロ波であることが好ましく、2450MHzのマイクロ波であることがさらに好ましい。

## 【0076】

また、本発明に用いるマイクロ波の出力は、市販装置の能力の範囲で任意に選ぶことができるが、必ずしも大出力であることがガスバリア性向上や製膜時間短縮に繋がる訳ではなく、200～2000Wの範囲とすることが好ましく、200～1000Wの範囲とすることさらに好ましく、400～800Wの範囲とすることが最も好ましい。また、照射時間は、照射出力にも依存するが、上記の範囲であれば10～300秒が好ましく、10～120秒であることがより好ましく、経済的な側面を考慮すれば10～60秒であることが特に好ましい。照射時間が10秒よりも短ければ効果が著しく低減し、300秒を超えるとフィルム温度が上昇し、変形等の悪影響をもたらす。マイクロ波の照射法は断続的でもよいが、連続照射であることがより好ましい。照射温度は、室温から基材フィルムの変形温度の間を制限なく採用することが可能であり、好ましくは30～150℃、特に好ましくは50～130℃である。

なお、マイクロ波の照射強度は、30～500mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、50～400mJ/cm<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。

## 【0077】

本発明の製造方法では、電磁波の照射は、ゾル溶液を基材フィルム上に塗布した直後から乾燥が完了する前に行うことが好ましく、塗布直後すぐに照射することがさらに好ましい。照射時間は特に限定はしないが、5秒間から10分間が好ましく、5秒間から3分間がさらに好ましい。ゾル溶液の塗布後から乾燥前の工程において電磁波を照射することにより、均一な緻密構造を有するガスバリア層が得られる。この理由は現時点では明らかではないが、乾燥前の塗膜に電磁波を照射すると、分子レベルの分極に起因する分子の振動による温度上昇が起こり、溶媒が残存し、分子運動性が相対的に高い未反応部分を選択的に加熱するとともに、脱水縮合で発生する水を選択的に加熱して蒸発を促し、その結果として均一な緻密構造が得られるものと推察される。

## 【0078】

本発明者は、マイクロ波を照射して作製したガスバリア性フィルムと、マイクロ波を照射しないで作製したガスバリア性フィルムの固体プロトンNMRの測定

を行った。その結果、マイクロ波照射をすることでスペクトルの線幅がブロード化することを確認した。これは、分子運動性がマイクロ波の照射により低くなっていることを示しており、上記の推察に合致するものである。

#### 【0079】

本発明の製造方法では、上記のマイクロ波以外にも、低温プラズマ、イオン照射及び電子線を照射することができる。これらの照射により、溶媒が残存し、分子運動性が比較的高い状態で反応部位に直接的に縮合反応の活性化エネルギーを与えることができることにより、金属アルコキシドの加水分解物の重縮合が進行しやすくなるためである。

電子線照射の場合は、公知の電子線架橋性樹脂を有機成分に用いた場合において、金属アルコキシの加水分解物の重縮合と同時に有機成分の架橋が進行し、分子鎖同士が互いに絡み合った緻密な膜構造を得やすくなる。電子線架橋性樹脂の例にはポリビニルアルコール、ポリオキサゾリン、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。

公知の紫外線／電子線硬化樹脂と公知の光重合開始剤を有機成分に用いた場合の紫外線照射や、公知の紫外線／電子線硬化樹脂を有機成分に用いた場合の電子線照射も、同様の効果が得られる。紫外線／電子線硬化樹脂の例にはエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、グリセロールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、三新化学製サンエイド S I - 100 L などが挙げられる。

#### 【0080】

本発明の製造方法は、上記の電磁波、電子線、イオン線及び低温プラズマのうち少なくとも1つを照射すると同時に、及び／又は照射後に、さらに公知の乾燥法で乾燥処理することが望ましい。具体的には熱ロール接触法、熱媒（空気、オイル）接触法、赤外線加熱法などが挙げられるが、乾燥効率を考えると加熱空気接触法や赤外線乾燥法が特に好ましい。乾燥温度は、基材フィルムの変形を起こさない範囲であれば特に制限はないが、加熱空気接触法の場合は好ましくは150℃以下、より好ましくは30～150℃、特に好ましくは50～130℃である。赤外線乾燥法の場合は乾燥表面温度が120～150℃となる条件が好まし

い。

### 【0081】

本発明の製造方法は、さらに得られたガスバリア性積層フィルムのガスバリア層どうしを張り合わせるによりガスバリア性積層フィルムを形成することができる。すなわち、本発明の製造方法で得られた2つの積層フィルムをガスバリア層どうしが向きあう方向で相互に張り合わせるにより外側に基材フィルムを有する積層フィルムを得ることができる。

### 【0082】

#### [画像表示素子]

本発明の画像表示素子とは、本発明の積層フィルムを用いた液晶素子、ディスプレイ及び有機EL素子などである。

本発明のガスバリア性フィルムを有する有機EL素子は、例えば、特開平11-335661号公報、特開平11-335368号公報、特開2001-192651号公報、特開2001-192652号公報、特開2001-192653号公報、特開2001-335776号公報、特開2001-247859号公報、特開2001-181616号公報、特開2001-181617号公報、特願2001-58834号明細書、特願2001-58835号明細書、特願2001-89663号明細書、特願2001-334858号明細書に記載された態様で用いることが好ましい。

すなわち、本発明の積層フィルムを有する有機EL素子は、本発明の積層フィルムを基材フィルム、及び／又は保護フィルムとして用いることができる。本発明の有機EL素子では、ゾルーゲル法により形成したガスバリア層が有機EL層側、すなわち外気と接しない側に向けて塗設することが好ましい。

### 【0083】

本発明の積層フィルム及び該積層フィルムからなる基板は、液晶表示素子や有機EL素子などの画像表示素子の電極基板として特に有用である。そのほか、例えば、偏光板兼用の電極基板、位相板兼用の電極基板、タッチパネル用の透明電極付きフィルム、CRT用電磁波シールド板、プラズマディスプレイパネル（PDP）、バックライト、導光板、カラーフィルター、光ガード、光テープ、光デ

ISK、太陽電池のカバー、アクティブ素子、さらには食品や医薬品等の包装材料などの用途にも応用可能である。

#### 【0084】

##### 【実施例】

以下、本発明の積層フィルム及びその製造方法、該積層フィルムかなる基板及び画像表示素子についてさらに詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

#### 【0085】

##### (実施例1)

##### 1. 樹脂層（基材フィルム）の作製

ゼオノア1600R (T<sub>g</sub>: 163℃、日本ゼオン(株)製シクロオレフィンポリマー)樹脂100質量部あたりに、ソマシフMTE (コープケミカル(株)製合成雲母)の10質量部を混合した後、二軸押出機(レオミックス600P/PTW25; 独ハーケ社製)を用いて、270℃で混練・押出しすることにより、厚み200μmの樹脂層1Aを得た。同様に、ソマシフMTEの含有量を表1に示されるように変更して樹脂層1B及び1Cを作製した。なお、ソマシフMTEを用いない樹脂層を作成しこれを1Dとした。

#### 【0086】

##### 2. ガスバリア層の作製

ソアノールD2908 (日本合成化学工業(株)製、エチレン-ビニルアルコール共重合体)8gを1-プロパノール118.8g及び水73.2gの混合溶媒に80℃で溶解した。この溶液の10.72gに2N塩酸を2.4ml加えて混合した。この溶液を攪拌しながらテトラエトキシシラン1gを滴下して30分間攪拌を続けた。次いで、得られた塗布液に塗布直前にPHコントロールとして、ジメチルベンジルアミンを添加し、前記樹脂層1A~1Dにワイヤバーで塗布した。

塗布直後に500W、2450MHzのマイクロ波装置にて表2の条件で照射

し、さらに120℃で5分間乾燥することにより、前記樹脂層1A～1D上に膜厚約1 $\mu$ mのガスバリア層を形成した。これをフィルム2Aa、2Ab、2B、2C、2Da及び2Dbとした。

また、2Dbのマイクロ波の代わりに低エネルギーEB装置を用いて30keVの加速エネルギーの電子線を0.5秒間全面照射した2Eを作製した。さらに比較用として、塗布後マイクロ波照射を行わないフィルム2F～2I、及び塗布直後ではなく上記条件で乾燥させたのち60秒間マイクロ波照射してフィルム2Ac及び2Dcを作製した。

さらに、樹脂層1Dにゾルゲル層の代わりにPVAを同じ厚みになるよう塗布を行いこれをバリアフィルム2Jとした。

### 【0087】

#### 3. フィルムの貼り合わせ

上記のようにガスバリア層が形成されたフィルム2Ab、2B、2C、2Db、2Iのガスバリア層どうしをラミネートにより貼り合わせることで、フィルム3Ab、3B、3C、3Db及び3Iを作製した。

また、比較例として、樹脂層1Aどうしを貼り合わせたもの、フィルム2Fどうしを貼り合わせたもの、フィルム2Acどうし、及び2Dcどうしを貼り合わせたガスバリア性フィルムを作製し、これらをそれぞれフィルム3K、3F、3Ac、3Dcとした。

### 【0088】

#### <試験例1>

##### 耐熱性試験 (T<sub>g</sub>の測定)

基材フィルムとして作製した樹脂層のうち樹脂層2Aaについて、動的引張粘弾性試験法によりT<sub>g</sub>を測定した。樹脂層AaのT<sub>g</sub>は168℃であった。これより、本発明で用いられる樹脂層のうち無機層状珪酸塩を含む樹脂層（樹脂層2Aa）は、無機層状珪酸塩を含まない樹脂層（樹脂層1Da、T<sub>g</sub>163℃）よりもT<sub>g</sub>が上昇し、耐熱性が向上したことが分かる。

すなわち、より高い耐熱性を得るためには、高T<sub>g</sub>の樹脂中に無機層状珪酸塩を含有させて作製された樹脂層が効果的であることが分かった。

## 【0089】

## &lt;試験例2&gt;

## ガスバリア性の測定

試料2Aa～3Iの酸素透過率を、25℃における相対湿度10%と90%の雰囲気下、MOC CON社製、バーマトランW1Aを用いて24時間酸素透過率を測定し、その差を求めた。結果を表1に示す。

## 【0090】

【表1】

フィルム	MET含有量 (樹脂100質量部当り)	照射線種	照射条件	貼合せ	湿度10%と 90%の酸素透 過率の差 ( $10^{-3}\text{ml/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{Pa}$ )	備考
2Aa	10質量部	マイクロ波	塗布直後10秒間	なし	0.04	本発明
2Ab	10質量部	マイクロ波	塗布直後60秒間	なし	0.03	本発明
2Ac	10質量部	マイクロ波	乾燥完了直前60秒間	なし	0.90	本発明
2B	20質量部	マイクロ波	塗布直後10秒間	なし	0.64	本発明
2C	30質量部	マイクロ波	塗布直後10秒間	なし	0.63	本発明
2Da	なし	マイクロ波	塗布直後10秒間	なし	0.88	本発明
2Db	なし	マイクロ波	塗布直後60秒間	なし	0.80	本発明
2Dc	なし	マイクロ波	乾燥完了直前60秒間	なし	0.96	本発明
2E	なし	電子線	塗布直後0.5秒間	なし	0.51	本発明
2F	10質量部	なし	—	なし	102	比較例
2G	20質量部	なし	—	なし	95	比較例
2H	30質量部	なし	—	なし	89	比較例
2I	なし	なし	—	なし	120	比較例
2J	なし	マイクロ波	塗布直後0.5秒間	なし	320	比較例
3Ab	10質量部	マイクロ波	塗布直後60秒間	あり	0.08	本発明
3Ac	10質量部	マイクロ波	乾燥完了直前60秒間	あり	0.98	本発明
3B	20質量部	マイクロ波	塗布直後10秒間	あり	0.08	本発明
3C	30質量部	マイクロ波	塗布直後10秒間	あり	0.08	本発明
3Db	なし	マイクロ波	塗布直後10秒間	あり	0.09	本発明
3Dc	なし	マイクロ波	乾燥完了直前60秒間	あり	0.99	本発明
3F	10質量部	なし	—	あり	24	比較例
3I	なし	なし	—	あり	74	比較例
3K	10質量部	—	—	あり	283	比較例

## 【0091】



表 1 より、本発明の製造方法で製造されたガスバリア性積層フィルムは、いずれも相対湿度 10%と 90%との酸素透過率の差が  $1 \times 10^{-5} \text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$  より小さくなった。さらに、基材フィルム上に塗布液を塗布した直後から乾燥するまでの間にマイクロ波又は電子線を照射すると、より小さい酸素透過率差が得られた。また、照射するタイミングは塗布直後の方が、乾燥完了直前よりもより小さい酸素透過率差が得られた。さらに、電磁波の照射時間は塗布直後 10 秒よりも 60 秒の方が良好な酸素透過率差がみられた。

さらに、基材フィルム上にゾル液を塗布した場合には、PVA 溶液を塗布した場合と比較して酸素透過率の差が遥かに小さくなった。

これより、本発明の製造方法で得られたガスバリア性積層フィルムは、いずれも高湿度下において良好なガスバリア性能（相対湿度 10%と 90%との酸素透過率の差が  $1 \times 10^{-5} \text{ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$  以下）を示すことが分かる。

#### 【0092】

（実施例 2）

##### 基板及び有機 EL 素子の作製

試料 3Ab を真空チャンバー内に導入し、ITO ターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタリングにより、厚さ  $0.2 \mu\text{m}$  の ITO 薄膜からなる透明電極を形成した。透明電極（ITO）より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。

透明電極の表面に、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸の水性分散液（BAYER 社製、Baytron P：固形分 1.3 質量%）をスピンコートした後、 $150^\circ\text{C}$  で 2 時間真空乾燥し、厚さ  $100 \text{nm}$  のホール輸送性有機薄膜層を形成した。これを基板 X とした。

#### 【0093】

一方、厚さ  $188 \mu\text{m}$  のポリエーテルスルホン（住友ベークライト（株）製 スミライト FS-1300）からなる仮支持体の片面上に、下記の組成を有する発光性有機薄膜層用塗布液を、スピンコーターを用いて塗布し、室温で乾燥することにより、厚さ  $13 \text{nm}$  の発光性有機薄膜層を仮支持体上に形成した。これを転写材料 Y とした。

## 【0094】

ポリビニルカルバゾール

40 質量部

(Mw=63000、アルドリッチ社製)

トリス(2-フェニルピリジン) イリジウム錯

1 質量部

(オルトメタル化錯体)

ジクロロエタン

3200 質量部

## 【0095】

前記基板Xの有機薄膜層の上面に転写材料Yの発光性有機薄膜層側を重ね、一對の熱ローラーを用い160℃、0.3MPa、0.05m/minで加熱・加圧し、仮支持体を引き剥がすことにより、基板Xの上面に発光性有機薄膜層を形成した。これを基板XYとした。

## 【0096】

25mm角に裁断した厚さ50μmのポリイミドフィルム(UPILEX-50S、宇部興産製)の片面上に、パターンニングした蒸着用のマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、約0.1MPaの減圧雰囲気中でAlを蒸着し、膜厚0.3μmの電極を形成した。次に蒸着法によりLiF(電子注入材料)をAl層と同パターンで蒸着し、膜厚3nmとした。Al電極よりアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。得られた積層構造体の上に下記の組成を有する電子輸送性有機薄膜層用塗布液を、スピンコーター塗布機を用いて塗布し、80℃で2時間真空乾燥することにより、厚さ15nmの電子輸送性有機薄膜層をLiF上に形成した。これを基板Zとした。

## 【0097】

ポリビニルブチラール2000L

10 質量部

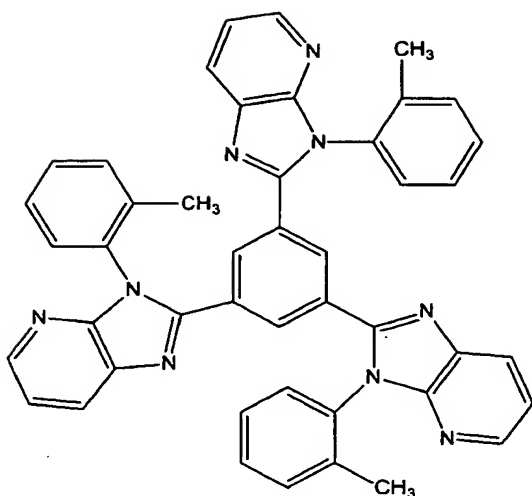
(Mw=2000、電気化学工業社製)

下記構造を有する電子輸送性化合物

20 質量部

## 【0098】

## 【化5】



## 【0099】

1-ブタノール

3500質量部

## 【0100】

基板XYと基板Zを用い、電極どうしが発光性有機薄膜層を挟んで対面するように重ね合せ、一対の熱ローラーを用い160℃、0.3MPa、0.05m/minで加熱・加圧し、貼り合せて有機EL素子1を作製した。

また、比較用の有機EL素子として、基板Xの作成において、基材フィルムとして試料3Abを用いる代わりに試料3Ac、3Fを用いた以外は前記と同様に有機EL素子2、3を作製した。

## 【0101】

得られた有機EL素子1～3に、ソースメジャーユニット2400型（東洋テクニカ（株）製）を用いて直流電圧を印加し、発光させた。有機素子1および2はいずれも良好に発光した。有機EL素子1及び2を素子作製後、40℃相対湿度90%下に10日間放置し、同様にして直流電圧を印加したところ、有機EL素子1は同様に良好な発光が見られた。これに対して有機EL素子2及び3は、共に発光における欠陥部分が増大していた。

## 【0102】

同様に低温プラズマ処理、イオン線照射処理についても調べたところ、同様の効果があることを確認した。

## 【0103】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガスバリア性積層フィルムは、25℃における相対湿度10～90%の酸素透過率が $0 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ という極めて高ガスバリア能を有する。このため、本発明のガスバリア性積層フィルムは、高湿度下においても優れたガスバリア性を示す。また、本発明のガスバリア性積層フィルムを用いた基板及び画像表示素子であれば、高湿度下においても優れたガスバリア性を示すため、高精細かつ高耐久性である。

## 【0104】

また、本発明の製造方法は、少なくとも一種類の金属アルコキシドの加水分解物と親水性樹脂を塗布し、塗膜形成後、好ましくは塗布直後から乾燥が完了するまでの間に電磁波を照射することでガスバリア層が形成される。このため本発明の製造方法は、ガスバリア性に優れた緻密なガスバリア性積層フィルムを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたガスバリア性能をするガスバリア性積層フィルムの提供、及び前記ガスバリア性積層フィルムを用いた高精細かつ高耐久性な基板及び画像表示素子の提供。

【解決手段】 基材フィルム上に、ゾルーゲル法により得られた少なくとも1層のガスバリア層を有し、25℃における相対湿度10～90%の酸素透過率の差が $0 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ ml/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa}$ とし、又は基材フィルム上に、少なくとも一種の金属アルコキシドと水素結合形成基を有するポリマーとを含有する溶液を塗布した後、電磁波を照射することによりガスバリア層を形成する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 3 7 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社